

RUSTTPREVENTIVE TREATMENT OF METAL

Patent number: JP56062971
Publication date: 1981-05-29
Inventor: TANIGAWA KEIICHI; KOO TATSUROU; OOTSUKA SUSUMU; MANABE ISAO; INUBUSHI AKIYOSHI; FUKUMURA KAZUNORI
Applicant: NIPPON STEEL CORP; OTSUKA KAGAKU YAKUHHIN
Classification:
- international: **C23F11/10; C23F11/10;** (IPC1-7): C23F11/12; C23F11/14
- european: C23F11/10
Application number: JP19790136873 19791023
Priority number(s): JP19790136873 19791023

Report a data error here

Abstract of JP56062971

PURPOSE:To form rust-preventive coating having very good rust-preventive performance, by preparing a mixed aqueous soln. contg. a pyrazole derivative and aliphatic dicarboxylic acid, and by painting the soln. on the surface of metal. **CONSTITUTION:**An aqueous soln. of one or more members among pyrazole derivatives shown by formula (e.g. 3,5-dimethyl purazole) is mixed with an aqueous soln. of aliphatic dicarboxylic acid (e.g. suberic acid). Said mixed aqueous soln. is neutralized with aqueous ammonia to 7-9pH, and is painted on the surface of metal to form rust-preventive coating. Said mixed aqueous soln. may contain an aqueous polymeric compound or surfactant, in addition a soln. made by adding said mixed aqueous soln. to an emulsion i.e. a mixture of cutting oil etc. with water may be used. The rust-preventive coating hereby obtd. exhibits excellent rust-preventive performance in water, air, and in high temp. and high humidity atmosphere as well.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—62971

⑬ Int. Cl.³
C 23 F 11/14
11/12

識別記号

庁内整理番号
6411—4K
6411—4K

⑭ 公開 昭和56年(1981)5月29日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑮ 金属の防錆処理方法

⑯ 特 願 昭54—136873

⑰ 出 願 昭54(1979)10月23日

⑱ 発 明 者 谷川啓一

横浜市港南区日野町3443番地の
52

⑲ 発 明 者 小尾達郎

東京都豊島区駒込3丁目15番29
号

⑳ 発 明 者 大塚進

横浜市戸塚区上郷町1747番地の
100

㉑ 発 明 者 真鍋勲

徳島市川内町加賀須野463番地
大塚化学薬品株式会社徳島工場
内

㉒ 発 明 者 犬伏昭嘉

徳島市川内町加賀須野463番地
大塚化学薬品株式会社徳島工場
内

㉓ 出 願 人 新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6
番3号

㉔ 代 理 人 弁理士 秋沢政光 外2名
最終頁に続く

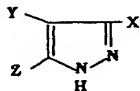
明 細 書

1. 発明の名称

金属の防錆処理方法

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式



(式中 X, Y, Z は水素原子、水酸基、アル
キル基、アミノ基、ニトロ基を示す)

で示されるピラゾール誘導体の1種あるいは2
種以上を主成分とする水溶液に脂肪族ジカルボ
ン酸を添加した ^{PH7-9の緩衝の水溶液} ~~水溶液~~ もしくはエマルジョン
液により金属を処理することを特徴とする金属
の防錆処理方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は熱延鋼板、冷延鋼板、亜鉛メッキ鋼板、
ブリキ等の防錆処理に関するものである。

従来から一般に鋼板の表面には防錆のための表

面処理が行なわれている。この表面処理は、熱延
鋼板、冷延鋼板等においては赤錆発生を防止する
ために行なわれるものである。

また亜鉛メッキ鋼板の場合にはそれぞれその用途
に応じて加工使用される迄の間の白錆防止のため
に行なわれるものである。

そしてブリキの場合には表面に酸化膜が存在
するために発生する黄変、酸化黒変の防止や塗膜
の密着性、はんだ性等の性能の低下を防止するた
めである。

しかしながら、これら従来行なわれている防錆
方法は、いずれも次に述べるような難点があつた。

1) 熱延鋼板、冷延鋼板及び亜鉛メッキ鋼板な
どの多くは防錆油を塗布しており、これによ
り油のべとつきは勿論のこと最大の欠点は鋼
板の使用時に脱脂工程を必要とし、かつその
脱脂液の廃液処理を伴なり。また油を塗布し
たまま溶接加工等を行なうと電極が汚れ、発
煙が著しく作業上も好ましくない。

2) 亜鉛メッキ鋼板やブリキの多くは美観、防

食その他の目的のため、塗装ライニング等の表面処理が施されるが、その前処理には煩雑なクロム酸による電解処理あるいは浸漬処理等を行なわなければならない。

本発明はこのような従来法の難点を解決し、しかも次工程において、何等の処理をも必要とすることなく極めて良好な防錆効果を発揮することができるようにしたものである。

すでに公知の水溶性防錆剤として、冷延鋼板や亜鉛メッキ鋼板には例えば亜硝酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、芳香族カルボン酸、イミダゾール類、アミン類、界面活性剤等を単独もしくはこれらを組合せて使用されているが、いずれも主に水中や大気中での防錆効果であつて、水が付着した状態で鋼板どうしが接し高温多湿雰囲気中で曝露された場合の防錆力に劣っている。特に異種金属どうし、即ち片面のみ亜鉛メッキされた鋼板がお互いに接している場合には従来の防錆剤ではその効果が劣っている。

冷延鋼板に効果のある防錆剤であれば亜鉛メ

ッキ面に弱く、亜鉛メッキ面に効果的なのは冷延鋼板面に劣る。特に水が付着した状態で両面が接し、高温、多湿雰囲気中で曝露された場合には従来の防錆方法では効果が得られにくく、冷延鋼板面に赤錆が、亜鉛メッキ面に白錆が発生する。

すでに特公昭44-33446号、特公昭43-11331号でピラゾール化合物の防錆性について明らかにしており、さらにピラゾール誘導体に酸化性防錆剤（例えばジシクロヘキシルアンモニウムナイトライトやジイソプロピルアンモニウムナイトライトなどの有機亜硝酸塩）を添加した水溶性防錆剤について特公昭44-33133号がある。これらはいずれも熱延鋼板或いは冷延鋼板等に関するものである。

更に本出願人らはブリキ、亜鉛鉄板の表面処理方法について特開昭47-77327でピラゾールの有効性を明らかにした。

上記のピラゾール誘導体の1種または2種以上を含む水溶液或いはピラゾール誘導体の1種または3種以上と、ジシクロヘキシルアンモニウムナイトライトや、ジイソプロピルアンモニウムナイトライトな

どの有機亜硝酸塩を含む水溶液などによる鋼板の表面処理効果はそれなりに評価されている。

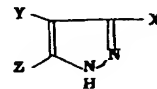
しかし上記方法で表面処理した金属どうし或いは、異種金属どうしが接している場合、即ち片面亜鉛メッキ鋼板では亜鉛面と鉄面が接するわけで、このような状態で両者の間に水が若干でも存在し、高温多湿雰囲気、例えばJIS Z-0228の浸潤箱内に横置きした場合に防錆効果に劣り、鉄面は赤色錆が、亜鉛面には白錆が発生する。

本発明はピラゾール誘導体と脂肪族ジカルボン酸の混合水溶液を中和剤によつて中性領域に調整し、これを金属表面に塗布し防錆皮膜を形成せしめることを特徴とするものである。

本発明の効果は特定の環境下での防錆効果ではなく、水中、大気中はもちろん、酸雰囲気中或いは被処理鋼板どうしが接している間に水滴が存在しての高温多湿雰囲気中、或いは高温での調質圧延工程において圧延後面で鋼板に調質圧延板が飛びちつたり、圧延板の蒸気が水垢となつて付着する等の種々の環境下で金属に対し防錆効果に優れ

るものである。

本発明は一般式



(式中X, Y, Zは水素原子、水酸基、アルキル基、アミノ基、ニトロ基を示す)

にて示されるピラゾール誘導体例えば3, 5-ジメチルピラゾール(X, Z=OH, Y=H), 3-メチル-5-ヒドロキシピラゾール(X=OH, Y=H, Z=OH), 4-アミノピラゾール(X, Z=H, Y=NH₂)の1種または2種以上を主成分とし、これに脂肪族ジカルボン酸、例えばスベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フタル酸等の1種または2種以上を同時に含む混合水溶液を、アンモニア水、ヒドラジン、或いはモノエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン類によつて中和し、pH 7-9の領域にて金属に使用する。これに水溶性高分子化合物

成いは界面活性剤を加えて使用することもできる。更にこれら水溶液をエマルジョン即ち切削油、研削油、圧延油の水混合液に加えた溶液を金属表面に塗布し、防錆皮膜を形成せしめることによつても目的を達することが出来る。

この場合の溶液中に含有する前記一般式のピラゾール誘導体の濃度は0.05〜5%（重量%以下同じ）の範囲で、そしてこれに添加する脂肪族ジカルボン酸は0.05〜5%の範囲で用いられるが、防錆性及び経済性の面から主成分のピラゾール誘導体と添加剤の脂肪族ジカルボン酸の濃度はいずれも0.1〜2%の範囲が特に好ましい。更に界面活性剤を添加する場合には0.001〜0.5%が、また高分子化合物を添加する場合には0.01〜2%の範囲が処理皮膜の耐食性成いは均一性の点から好ましく防錆性の向上に寄与するものである。

本発明による処理金属面に直接塗装成いは直接メッキを施すことが可能で正常な性能が得られることも特徴の一つである。

実施例 1

3-メチル-5-ヒドロキシピラゾール1%、3,5-ジメチルピラゾール0.05%、アゼライン酸0.6%を加えた水溶液に非イオン界面活性剤（ポリオキシエチレンアルキルエーテル）0.01%を添加した。それに中和剤としてモノエタノールアミンを加えてpH8に調整したものを処理液とし、表面清浄化した冷延鋼板に連続的にスプレーし直ちにゴムロールにて絞りドライヤーで乾燥する。

実施例 2

3-メチル-5-ヒドロキシピラゾール0.8%及び3,5-ジメチルピラゾール0.04%、アゼライン酸0.6%、セバシン酸0.3%を加えた水溶液に中和剤としてモノエタノールアミンを加えてpH7に調整したものを処理液とし、表面清浄化した片面亜鉛メッキ鋼板に連続的にスプレーして直ちにゴムロールにて絞り、ドライヤーで乾燥する。

実施例 3

3-メチル-5-ヒドロキシピラゾール0.8%

及び3,5-ジメチルピラゾール0.1%、アゼライン酸0.3%、フタル酸0.4%を加えた水溶液に中和剤としてトリエタノールアミンを加えてpH8に調整したものを処理液とし、表面清浄化した片面亜鉛メッキ鋼板に連続的にスプレーして直ちにゴムロールにて絞り、ドライヤーで乾燥する。

実施例 4

3-メチル-5-ヒドロキシピラゾール1%、アゼライン酸0.6%の水溶液に中和剤としてモノエタノールアミンを加えてpH7に調整したものを処理液とし、表面清浄化したブリキ（キヤ）に連続的にスプレーし、直ちにゴムロールで絞り、ドライヤーで乾燥する。この表面処理を施したブリキに塗料を塗布し、所定の乾燥条件で乾燥する。

防錆性能試験結果及び食性試験結果

	試験項目	防錆性能試験結果		食性試験結果	
		塩水浸漬試験	塩水浸漬試験	塩水浸漬試験	塩水浸漬試験
比較例	1	◎	◎	◎	◎
	2	◎	◎	◎	◎
	3	◎	◎	◎	◎
	4	×	×	×	×
本発明	5	◎	◎	◎	◎
	6	◎	◎	◎	◎

表中、
・保鋼箱（50℃、98% Bb）格納試験7日、
10×10=試験片10枚を小型万刀でしめつけて試験に供した。

評価：◎……変化なし、○……軽微の変色、△……錆がみとめられる。×……10%程度の発錆、××……30%程度の発錆、×××……60%以上の発錆

第2表 耐食性及び塗装性

塗装ブリキ（φ25）	鉄溶出量	加工密着性
本発明法により処理したブリキ	0.09	10
クロム酸処理ブリキ	0.14	7
無処理ブリキ	0.20	5

※ 上記の本発明の方法による処理鋼板と比較例の耐食性試験結果およびスポット溶接機を用いて発煙と電極汚れについて評価した結果を示した。
また、実施例4により処理したブリキと比較例

特開昭56-62971(4)

にあげたブリキの塗装後の耐食性および塗装性を第2表に示す。

表中、
・1： 塗料……エポキシフェノール系
鉄溶出量/5% NaOH+1.5% クエン酸水
溶液中へ4日間浸漬後の腐食液量
(×10⁻³ ml/cm²)

・2： 塗料……フェノール系
評価 10点(優)～0点(不可)

このように本発明方法によれば、防錆効果を充分に発揮するのみならず、次工程に先立つて防錆剤の除去作業を全く必要とせず、直ちに塗装その他の必要な処理を行なうことができるので、作業性を高めることができる。

また従来のクロム酸処理の場合には、最近その処理についての毒性が問題とされているが、本発明の場合にはこのような毒性は極めて少ない。更に溶接等の加工に際しても発煙による環境汚染や電極の汚れによる作業の低下を来すこともない等、従来の表面処理方法に比して遙かに優れた効果をもつものである。

第1頁の続き

⑫発明者 福村和則
徳島市川内町加賀須野463番地
大塚化学薬品株式会社徳島工場
内

⑬出願人 大塚化学薬品株式会社
大阪市東区豊後町10番地